



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0914702-0 B1



(22) Data do Depósito: 29/06/2009

(45) Data de Concessão: 22/10/2019

(54) Título: MEMBRANA COM NANOTUBOS DE CARBONO EMBUTIDOS, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA MEMBRANA DE PERMEABILIDADE SELETIVA

(51) Int.Cl.: B01D 71/06.

(30) Prioridade Unionista: 12/11/2008 US 12/269714; 25/06/2009 US 12/491867; 30/06/2008 US 61/077088.

(73) Titular(es): NANOASIS TECHNOLOGIES, INC..

(72) Inventor(es): TIMOTHY V. RATTO; JASON K. HOLT; ALAN W. SZMODIS.

(86) Pedido PCT: PCT US2009049087 de 29/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/002805 de 07/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/12/2010

(57) Resumo: MEMBRANA COM NANOTUBOS DE CARBONO EMBUTIDOS, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA MEMBRANA DE PERMEABILIDADE SELETIVA Membranas para filtração por exclusão de tamanho são formadas de nanotubos de extremidade aberta, embutidos em uma matriz polimérica. A matriz forma uma camada cuja espessura é substancialmente menor do que o comprimento médio dos nanotubos, permitindo que os nanotubos sejam aleatoriamente orientados por toda a matriz, enquanto provendo canais estendendo-se através da camada para a passagem seletiva de espécies moleculares ou partículas com base no tamanho.

“MEMBRANA COM NANOTUBOS DE CARBONO EMBUTIDOS, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA MEMBRANA DE PERMEABILIDADE SELETIVA”

REFERÊNCIAS CRUZADAS A PEDIDOS RELATIVOS

[1] Este pedido é uma continuação parcial do Pedido dos Estados Unidos copendente No. 12/269. 714, depositado em 12 de novembro de 2008, que reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisória No. 61/077.088, depositado em 30 de junho de 2008. O conteúdo de ambas tais aplicações é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

[2] Esta invenção reside no campo de membranas para osmose inversa, com particular interesse na dessalinização de água. Esta invenção também refere-se ao uso de nanotubos e a estruturas incorporando nanotubos.

2. Descrição da técnica Anterior

[3] As membranas poliméricas porosas têm sido largamente estudadas como meios de osmose inversa para a purificação de fluidos. As membranas de osmose inversa mais comuns são aquelas utilizando um mecanismo de solução-difusão, em que a espécie de interesse (água no caso de dessalinização) tanto difunde-se dentro como difunde-se através do material de membrana, em uma mais rápida taxa do que outras espécies do fluido de alimentação (por exemplo, sal). Exemplos de tais membranas são aqueles descritos por Cadotte, J. E., Patente dos Estados Unidos No. 4. 277. 344, emitida em 7 de julho de 1981, e Hoek, E. et al. (The Regents of the University of California), Publicação de Pedido de Patentes Internacional (PCT) No. WO 2006/098872 A2, data de publicação 21 de setembro de 2006. Infelizmente, as membranas operando pelo processo de difusão em solução proveem somente um baixo fluxo das espécies desejadas e, embora o fluxo possa ser aumentado por modificação dos parâmetros das membranas, tais

modificações são tipicamente prejudiciais ao desempenho de rejeição da membrana, isto é, elas tendem a diminuir a pureza do permeado.

[4] O uso de nanotubos apresenta uma alternativa à tradicional membrana polimérica de solução-difusão, uma vez que os próprios canais de nanotubos ofereçam seletividade em transporte molecular. As moléculas de água, por exemplo, passam através de canais de nanotubos em uma taxa significativamente mais rápida do que os íons de sal ou outras espécies cujo tamanho molecular exceda aquele da água. Proeminente entre as estruturas contendo nanotubos que são designadas para esta finalidade são aquelas em que os nanotubos são fixados a um lasca de silício, como descrito por Holt, J. et al. (Regentes of the University of California), Publicação de Pedido de Patente Internacional (PCT) No. WO 2007/025104 A2, data de publicação 1 de março de 2007, e por Holt, J. K., et al., “Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes”, Science 312, 1034-1037 (19 de maio de 2006). As membranas destas descrições são formadas desenvolvendo-se uma formação densa, verticalmente alinhada, de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) na superfície da lasca por deposição de vapor químico (CVD), seguido pela deposição de nitreto de silício, também por CVD, para encher os vãos entre os DWCNTs.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[5] Verificou-se agora que uma membrana contendo nanotubos embutidos em uma matriz polimérica, de modo que a espécie molecular seletivamente passe através dos nanotubos com base em uma exclusão de tamanho, pode ser fabricada polimerizando-se monômeros ou prepolímeros, isto é, espécies polimerizáveis em geral, de meios líquidos em que nanotubos com extremidade aberta são suspensos em orientações aleatória, e selando-se a matriz para formar uma barreira substancialmente contínua em torno dos nanotubos. A capacidade dos nanotubos de passarem por espécies moleculares em uma maneira seletiva pode ser conseguido sem impor

qualquer alinhamento particular aos nanotubos, enquanto os nanotubos estão em suspensão no líquido. Uma vez a suspensão seja formada e as espécies polimerizáveis sejam dissolvidas nos meios líquidos apropriados, a membrana é formada pro contato dos líquidos para fazer com que a espécie polimerize na interface(s) líquida(s). Embora a barreira contínua possa servir como uma membrana de solução/difusão com atividade de osmose-inversa por iniciativa própria, a ação de exclusão de tamanho dos nanotubos aumenta tanto a seletividade como a permeabilidade da membrana. As membranas desta invenção têm aplicações em vários modos de filtração, incluindo nanofiltragem, ultrafiltração, separação de gás e osmose inversa. As membranas são particularmente úteis como membranas de osmose inversa, notavelmente para dessalinização de água.

[6] As membranas dentro do escopo desta invenção são aquelas que são formadas por polimerização interfacial das espécies polimerizáveis que são distribuídas entre duas fases líquidas. Em um outro aspecto, esta invenção reside em um método de fabricar estas membranas sobre um suporte microporoso umedecendo-se primeiro o suporte com uma das duas fases líquidas, em seguida contactando-se o suporte umedecido com a segunda fase líquida, seguido em certas formas de realização da invenção por uma terceira fase líquida, com nanotubos suspensos em uma ou mais das três fases. Cada par de fases líquidas consecutivamente aplicadas forma um polímero por polimerização interfacial e o polímero formado pelo último par é suficientemente denso para formar a barreira substancialmente contínua. Quando somente duas fases líquidas são usadas, os nanotubos são dispersos em uma ou outra fase ou em ambas as fases, embora preferivelmente somente a segunda (aplicada mais tarde) fase. Uma única camada polimérica é formada, servindo tanto como uma matriz para manter a orientação aleatória dos nanotubos e como a barreira antes mencionada. Quando as três fases líquidas são usadas, os nanotubos são dispersos em uma ou duas das três

fases, embora preferivelmente na primeira fase (com que o suporte é primeiro umedecido) ou na segunda fase (que é aplicada sobre a primeira) ou ambas, e muitíssimo preferivelmente na segunda fase somente. A polimerização ocorre em dois estágios quando três fases líquidas são usadas, o primeiro estágio formando um polímero poroso sobre o suporte e o segundo um não-poroso, ou polímero substancialmente não-poroso sobre o polímero poroso. O polímero poroso pode então servir como uma âncora para fixar as extremidades inferiores dos nanotubos, enquanto evitando que eles sejam obstruídos pelo polímero, e o polímero não-poroso pode servir como a barreira. Nos protocolos de duas fases ou três fases, as várias polimerizações são conduzidas de modo que a espessura da barreira seja menor do que os comprimentos médios dos nanotubos. Em ainda outro aspecto, esta invenção reside nas próprias membranas, bem como métodos de realizar osmose inversa, incluindo dessalinização, pelo uso de tais membranas.

[7] Uma vantagem desta invenção é que as membranas dentro de seu escopo podem ser manufaturadas em dimensões relativamente grandes, adequadas para uso em aplicações de alta produção e elevado volume. Os processos de manufatura são assim não limitados a dimensões da ordem de uma lasca de silício, tal como aquelas dos métodos da técnica anterior referenciados acima. Uma outra vantagem é o custo relativamente baixo do procedimento de manufatura e, assim, das resultantes membranas, uma vez que o procedimento não requer substratos dispendiosos, tais como silício nem etapas ou equipamentos caros, tais como aqueles usados em deposição de vapor químico. Nem a invenção requer métodos especializados para fabricação dos nanotubos. Os nanotubos podem, em vez disso, ser obtidos em massa, sintetizado por qualquer técnica conhecida e, se os nanotubos não forem já de extremidade aberta, eles podem ser tratados por meio simples e não dispendioso, para obterem-se as extremidades abertas. Uma ainda outra vantagem, e uma que esta invenção tem em comum com outros sistemas de

filtragem que utilizam nanotubos como o meio de filtragem, é que o comportamento de filtragem da membrana, notavelmente seu recorte de peso molecular (MWCO), pode ser rigorosamente controlado pela seleção de nanotubos do apropriado diâmetro interno. O MWCO será assim independente das condições de polimerização providas a fim de que a barreira assim formada é contínua e essencialmente livre de poros.

[8] Estes e outros detalhes, aspectos, objetivos e vantagens da invenção são ainda explicados na descrição que segue.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[9] A Fig. 1 é uma seção transversal de um exemplo de uma membrana de acordo com a presente invenção.

[10] A Fig. 2a é uma seção transversal de um substrato para a manufatura de outro exemplo de uma membrana de acordo com esta invenção. A Fig. 2b é uma seção transversal do mesmo substrato, após uma camada intermediária contendo nanotubos ter sido aplicada. A Fig. 2c é seção transversal do mesmo substrato, após uma camada externa ter sido aplicada sobre a camada intermediária.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO E FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

[11] Os nanotubos são estruturas tubulares cilíndricas, que são bem conhecidas na técnica e comercialmente disponíveis. Os nanotubos de uma variedade de materiais foram estudados, notavelmente nanotubos de carbono, nanotubos de boro e nanotubos de nitreto de boro. Aqueles que foram mais extensamente estudados são nanotubos de carbono, cujos detalhes e métodos de fabricação são ilustrativos de nanotubos em geral.

[12] Os nanotubos de carbono são polímeros de carbono puro e existem como estruturas tanto de parede única como de multi-paredes. Exemplos de publicações descrevendo nanotubos de carbono e seus métodos de fabricação são Desselhaus, M. S., et al., Science of Fullerenes and Carbon

Nanotubes, Academic Press, San Diego (1996), Ajayan, P. M. et al., “Nanometre-Size Tubes of Carbon”, Rep. Prog. Phys. 60 (1997): 1025-1062 e Peigney, A., et al., “Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites”, Ceram. Inter. 26 (2000) 677-683. Um nanotubo de carbono de parede única é uma lâmina de grafeno enrolada em um cilindro sem costura com extremidades abertas ou fechadas. Quando fechadas, as extremidades são cobertas por semi-fulerenos ou por estruturas mais complexas, tais como treliças pentagonais. O diâmetro médio de um nanotubo de carbono de parede única tipicamente varia de 0,6 nm a 100 nm e, em muitos casos, 1,5 nm a 10 nm. O alongamento, isto é, comprimento para diâmetro, tipicamente varia de cerca de 25 a cerca de 1.000.000 e mais frequentemente de cerca de 100 a cerca de 1000. Um nanotubo de 1 diâmetro de 1 nm pode assim ter um comprimento de cerca de 100 a cerca de 1.000 nm. Nanotubos frequentemente existem como “cordas”, que são feixes de 3 a 500 nanotubos de parede única mantidos juntos ao longo de seu comprimento por forças van der Waals. Os nanotubos individuais com frequência ramificam de uma corda para unir nanotubos de outras cordas. Os nanotubos de carbono de multi-paredes são dois ou mais cilindros concêntricos de folhas de grafeno de diâmetro sucessivamente maior, formando um tubo compósito encamado, ligados juntos por forças van der Waals, com uma distância de aproximadamente 0,34 nm entre camadas.

[13] Os nanotubos de carbono podem ser preparados por descarga de arco entre elétrodos de carbono em uma atmosfera de gás inerte. Este processo resulta em uma mistura de nanotubos de uma parede e de multi-paredes, embora a formação de nanotubos de única parede possa ser favorecida pelo uso dos catalisadores de metal de transição, tais como ferro ou cobalto. Os nanotubos de parede única podem também ser preparados por ablação a laser, como descrito por Thess, A., et al., “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, Science 273 (1996): 483-487 e por Witanachi, S., et al., “Role of Temporal Delay in

Dual-Laser Ablated Plumes”, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1995): 1171-1174. Um outro método de produzir nanotubos de parede única é o processo de conversão de monóxido de carbono de alta pressão (“HiPCO”) descrito por Nikolaev, P. et al., “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, Chem. Phys. Lett. 313, 91-97 (1999) e por Bronikowski, M. J., et al., “Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study”, J. Vac. Sci. Technol. 19, 1800-1805 (2001).

[14] Certos procedimentos para a síntese de nanotubos produzirá nanotubos com extremidades abertas, enquanto outros produzirão nanotubos de extremidade fechada. Se os nanotubos forem sintetizados em forma de extremidade fechada, as extremidades fechadas podem ser abertas por uma variedade de métodos conhecidos na técnica. Um exemplo de um procedimento de síntese de nanotubos que produz nanotubos de extremidade aberta é aquele descrito por Hua, D. H. (Kansas State University Research Foundation), Publicação de Pedido de Patente (PCT) Internacional No. WO 2008/048227 A2, data de publicação 24 de abril de 2008. As extremidades fechadas podem ser abertas por meios mecânicos, tais como corte, ou por meio químico ou térmico. Um exemplo de um método de corte é fresagem. Meios químicos incluem o uso de agentes de degradação de nanotubos de carbono, um exemplo do qual é uma mistura de um ácido nítrico e ácido sulfúrico em solução aquosa em concentrações de até 70% e 96%, respectivamente. Outro meio químico é cauterização de íon reativa. Os meios térmicos incluem exposição a temperatura elevada em uma atmosfera oxidante. A atmosfera oxidante pode ser conseguida por uma concentração de oxigênio variando de 20% a 100 % em volume, e a temperatura pode variar de 200°C a 450°C.

[15] Os comprimentos dos nanotubos podem variar largamente e não são críticos para a invenção. Os comprimentos são expressos aqui como comprimentos médios, usando-se médias numéricas ou aritméticas. Em

formas de realização preferidas, o comprimento médio é de cerca de 100 nm a cerca de 2.000 nm, muitíssimo preferivelmente de cerca de 200 nm a cerca de 1.000 nm, quer de parede única, de multi-paredes ou uma combinação de parede única e multi-paredes. Os diâmetros externo e interno dos nanotubos pode igualmente variar. Na maior parte das formas de realização comuns, os diâmetros externos podem variar de cerca de 0,6 nm a cerca de 200 nm, enquanto faixas mais estreitas são com frequência preferidas para aplicações particulares. Os diâmetros internos nas formas de realização mais comuns podem igualmente variar de cerca de 0,4 nm a cerca de 200 nm, embora os diâmetros ótimos para aplicações particulares possam ser dentro de faixas mais estreitas. Para osmose inversa e, notavelmente para dessalinização de água, uma faixa de diâmetro interno preferida é de cerca de 0,4 nm a cerca de 5 nm e uma faixa muitíssimo preferida é de cerca de 0,4 nm a cerca de 1,2 nm. Para membranas de nanofiltragem, uma faixa de tamanho preferida é de cerca de 1 nm a cerca de 10 nm. Para membranas de ultrafiltragem, uma faixa de tamanho preferida é de cerca de 5 nm a cerca de 200 nm.

[16] Quando duas fases líquidas são usadas, as duas fases são pelo menos parcialmente imiscíveis entre si e, quando três fases líquidas são usadas, a segunda e terceira fases são pelo menos parcialmente imiscíveis com a primeira fase. A segunda e terceira fases não são necessárias serem imiscíveis, parcialmente ou de outro modo e, como será visto abaixo, as segunda e terceira fases podem ser e preferivelmente são formadas com o mesmo solvente. Onde duas fases forem caracterizadas aqui como “pelo menos parcialmente imiscível”, a expressão entre aspas significa que os solventes usados nas fases formam fases separadas e fases estáveis em equilíbrio, devido à falta de solubilidade de um solvente no outro ou a uma solubilidade limitada de um ou ambos os solventes no outro. Para solventes com solubilidades mútuas, porém limitadas, cada solvente é saturado com o outro antes da colocação das fases em contato, com ou sem as espécies polimerizáveis tendo sido primeiro

dissolvidas. Otimamente, portanto, a única difusão, se alguma, entre as fazes uma vez contactadas será aquela da espécie polimerizável. Preferivelmente, cada par de fases “pelo menos parcialmente imiscíveis” consiste de uma fase não-polar como um do par e uma fase polar como o outro, com solventes não-polares e polares, respectivamente. Exemplos de solventes não-polares são benzenos, halobenzenos, alquil benzenos, alcanos não-polares, haloalcanos não-polares e alcanos não polares alquil-substituídos. Os vários benzenos e alcanos substituídos incluem aqueles com substituintes únicos e aqueles com substituintes múltiplos, e o último inclui combinações de substituintes, tais como halo e alquila, na mesma estrutura, bem como aqueles com duas ou mais substituições alquila ou dois ou mais substituintes halo. Entre os alcanos, alcanos C₅-C₁₂ são preferidos. Outro que não benzeno, exemplos específicos de solventes não-polares são clorofórmio, tolueno, xileno, mestileno, orto-diclorobenzeno, hexano, heptano e tetracloroetileno. Misturas de solventes não-polares podem também ser usadas, por exemplo, uma mistura de hexano e clorofórmio, preferivelmente em uma relação volumétrica de hexano:clorofórmio de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, mais preferivelmente de cerca de 2:1 a cerca de 5:1 e, muitíssimo preferivelmente, 3:1. Exemplos de solventes polares são água, álcoois e glicóis, usados individualmente ou como misturas. Álcoois preferidos são metil álcool, etil álcool e isopropil álcool e glicóis preferidos são etileno glicol e propileno glicol.

[17] A expressão “espécie polimerizável” como aqui usada indica qualquer espécie que reaja em uma reação de polimerização. As espécies polimerizáveis são monômeros ou prepolímeros, ou uma combinação de um monômero em uma fase e um prepolímero na outra. Espécies polimerizáveis que são de uso na presente invenção são aquelas que são solúveis em fases líquidas separadas com uma das espécies altamente solúveis em uma fase e solúvel em um menor grau, preferivelmente somente ligeiramente solúvel, na outra fase, de modo que a espécie atravessará a interface para reagir no lado

oposto da interface com as outras espécies. Como exemplo, quando a primeira fase líquida é uma solução de um monômero polar em um solvente polar, e a segunda é uma solução de um monômero não-polar em um solvente não polar, um monômero polar preferido é um que é ligeiramente solúvel no solvente não-polar. Um tal monômero migrará em direção à interface da primeira fase líquida e penetrará na segunda fase líquida para reagir com o monômero não polar no lado não polar da interface.

[18] Espécies polimerizáveis úteis são também aquelas que sofrerão polimerização interfacial, isto é, que reagirão na interface das duas fases líquidas, para formar um polímero contínuo sólido, que é insolúvel em qualquer fase. Por “contínuo” pretendemos significar que o polímero é não-poroso ou pelo menos de porosidade suficientemente baixa que, durante o uso da membrana em dessalinização ou qualquer outro processo de purificação, concentração ou separação, nenhuma quantidade significativa de qualquer componente do líquido ou gás sendo tratado passará através do próprio polímero, isto é, transporte molecular ocorrerá somente através de canais de nanotubos. O polímero formará uma película delgada na interface e a espessura da película dependerá do grau e taxa de difusão de ambas as espécies polimerizáveis através da interface quando a película estiver sendo formada, bem como de outros fatores de reação comuns, tais como concentração e temperatura e a taxa de reação de polimerização. Exemplos de polímeros que podem ser formados desta maneira são poliuretanos, poliftalamidas, poliésteres, polissulfonamidas e poliamidas. As várias combinações monoméricas que podem ser usadas para formar estes polímeros são conhecidas na técnica. As poliamidas são primeiros exemplos dos polímeros e podem ser formadas pela reação entre um haleto diácido ou poliácido em uma fase orgânica (não-polar) e uma diamina em uma fase aquosa. Exemplos de haletos diácidos e poliácidos são adipoil cloreto, sebacoil cloreto e dodecanodioil cloreto, fosgênio, biscloroformatos, vários

cloretos diacil ou triacil aromáticos e vários cloretos dissulfonil ou trissulfonil aromáticos. Exemplos de diaminas são hexametenodiamina e decametenodiamina. Poliamidas aromáticas, em que os poliácidos (incluindo diácidos) ou as diaminas ou ambos contêm componentes aromáticos, são de interesse particular. Exemplos de haletos de poliácido aromáticos são cloreto de trimesoila (cloreto de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico), cloreto de ácido trimelítico (1,2,4-benzenotricarboxílico), cloreto de ácido hemimelítico (1,2,3-benzenotricarboxílico e cloreto de ácido piromelítico (1,2,4,5-benzenotetracarboxílico). Exemplos de poliaminas aromáticas são fenileno diaminas, tais como orto-fenilenodiamina e meta-fenilenodiamina. Quanto a polímeros que não poliamidas, os poliuretanos podem ser formados de diisocianatos (diisocianato de etileno, por exemplo) na fase não-polar e poliois (etileno glicol, por exemplo) na fase polar; poliftalamidas podem ser formados de cloretos de ácido aromáticos (isoftaloil cloreto, por exemplo) na fase não-polar e piperazinas na fase polar; poliésteres podem ser formados de cloretos de ácido aromático (isoftaloil cloreto, por exemplo) na fase não-polar e um bisfenol halogenado (tetrabromobisfenol, por exemplo) na fase polar; e polissulfonamida podem ser formados de cloretos de dissulfonila (1,5-naftalenodissulfonil cloreto, por exemplo) na fase não polar e diaminas (1,6-hexadiazina, por exemplo) na fase polar.

[19] As concentrações das espécies polimerizáveis de cada fase líquida não são críticas para a invenção e podem variar, embora certas aplicações terão concentrações ótimas. Estas concentrações ótimas também variarão entre combinações particulares de espécies polimerizáveis e também com as condições de reação. Na maioria dos casos, melhores resultados serão obtidos com uma concentração de espécie polimerizável na fase não-polar de cerca de 0,05% a cerca de 3%. Uma faixa preferida é de cerca de 0,05% a cerca de 1%, e uma faixa muitíssimo preferida é de cerca de 0,1% a cerca de 0,3%. Igualmente, na fase polar, melhores resultados serão obtidos na maioria

dos casos com uma concentração de espécies polimerizáveis de cerca de 0,2% a cerca de 5%. Uma faixa preferida é de cerca de 0,2% a cerca de 2,00% e uma faixa mais preferida é de cerca de 1,0% a cerca de 2,0%. Estas percentagens são percentagens em peso/volume, isto é, gramas da espécie polimerizável por mililitro da solução, incluindo os nanotubos quando presentes, vezes 100. A concentração da espécie na fase popular, particularmente quando a fase polar é a fase usada para umedecer o suporte microporoso, é preferivelmente em excesso molar em relação à concentração da espécie na fase não-polar.

[20] Os nanotubos podem ser inicialmente dispersos em uma fase líquida ou mais do que uma. Assim, em procedimentos em que um suporte microporoso é primeiro umedecido com uma fase líquida e então contactado com outra, os nanotubos pode inicialmente residir na fase usada para umedecer o suporte ou a fase aplicada sobre o suporte umedecido, ou ambos. Similarmente, quando duas fases são caracterizadas como uma fase não-polar e uma fase polar, os nanotubos podem inicialmente residir em uma ou outra ou em ambas estas fases. Para fins de eficiência, entretanto, prefere-se que os nanotubos sejam dispersos em somente uma das fases e, muitíssimo preferivelmente, a fase que é aplicada sobre o suporte umedecido para mais eficazmente concentrar os nanotubos na película sendo formada na interface líquido-líquido. Certos nanotubos serão mais prontamente suspensos em certos tipos de solventes e os nanotubos podem também ser funcionalizado para promover sua dispersão em particular solventes. Os nanotubos de carbono, por exemplo, será suspenso mais prontamente em solventes não-polares do que em solventes polares e, em certas formas de realização desta invenção, portanto, o solvente não-polar com nanotubos de carbono suspensos nele e uma espécie polimerizável dissolvida nele será usado como a fase líquida aplicada sobre o suporte microporoso, após o suporte ter sido umedecido com a fase polar. Para aumentar a dispersibilidade dos nanotubos

de carbono em solventes não-polares, os nanotubos de carbono podem ser funcionalizados com cadeias de hidrocarboneto. Tal funcionalização pode ser realizada tratando-se os nanotubos de carbono nus ou nanotubos de carbono fluorados com reagentes alquilantes, tais como butil-lítio, pentalítio e hexil-lítio. Alternativamente, copolímeros conjugados ou em bloco podem ser usados, onde uma parte do polímero sofre interações não-covalentes *pi-pi*, com os nanotubos de carbono e outro tem uma cadeia de hidrocarboneto que concede solubilidade no solvente não-polar. Quando os nanotubos de carbono são dispersos na fase polar em vez de na fase não-polar, a dispersão dos nanotubos pode ser aumentada pela inclusão de um surfactante. Qualquer um da larga variedade de surfactantes conhecidos na técnica pode ser usado. Exemplos notáveis são dodecil sulfato de sódio e Triton X-100.

[21] Como as concentrações das espécies polimerizáveis, a concentração de nanotubos não é crítica para a invenção e pode variar, desde que um número suficiente de nanotubos esteja presente por volume unitário da fase líquida em que eles são suspensos para produzir uma membrana com um fluxo bastante grande para ser comercialmente viável. As concentrações de nanotubos pode ser expressa em termos de densidade de área, isto é, o número de nanotubos por área unitária da superfície substancialmente plana ou planar de um lado da membrana final. Para certas aplicações, uma faixa preferida de densidade de área é de cerca de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (nanotubos por centímetro quadrado de área de superfície de membrana) a cerca de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e, uma faixa mais preferida é de cerca de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Para certas outras aplicações, uma faixa de densidade preferida é de cerca de $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e uma faixa de densidade mais preferida é de cerca de $2,5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

[22] Exemplos de densidades e diâmetros de nanotubos para várias aplicações são como segue. Para membranas da invenção que são usadas para aplicações de dessalinização, os nanotubos preferidos são nanotubos de

carbono de parede única, tendo diâmetros externos variando de cerca de 0,6 nm a cerca de 1,5 nm, preferivelmente de cerca de 0,8 nm a cerca de 1,2 nm e, muitíssimo preferivelmente, de 0,8 nm a 0,9 nm. Densidades de nanotubos preferidas para faixa de dessalinização de cerca de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, muitíssimo preferivelmente de cerca de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Para membranas que são usadas para separações de gás, nanotubos preferidos são nanotubos de carbono de parede única, tendo diâmetros externos variando de cerca de 0,6 nm a cerca de 1,0 nm, mais preferivelmente de cerca de 0,6 nm a cerca de 0,8 nm e, otimamente, de cerca de 0,7 nm. Para estas aplicações, as densidades de área de nanotubo preferivelmente variarão de cerca de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Para membranas que são usadas para aplicações de nanofiltração, nanotubos preferidos são combinações de nanotubos de carbono de parede única e de múltiplas paredes, tendo diâmetros internos variando de cerca de 1,5 nm a cerca de 10,0 nm e densidades de área de nanotubos preferivelmente variarão de cerca de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Para membranas que são usadas pra aplicações de ultrafiltração e, particularmente, para filtrações virais ou bacterianas, nanotubos preferidos são combinações de nanotubos de carbono de parede única e multi-paredes, tendo diâmetros externos variando de cerca de 10 nm a cerca de 200 nm, e as densidades de área de nanotubos preferivelmente variarão de cerca de $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ a cerca de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

[23] Como citado acima, as membranas acordo com a presente invenção são prontamente formadas sobre suportes microporosos, que estabelecem as dimensões laterais e formato das membranas quando elas estão sendo formadas e que proveem as membranas acabadas com estabilidade estrutural. Um suporte acordo com a presente invenção serve a estas finalidades, recebendo a primeira fase líquida durante a etapa inicial da fabricação da membrana e retendo a primeira fase líquida para permitir que a

segunda fase líquida contate a primeira fase líquida na superfície externa do suporte, desse modo permitindo que as duas fases formem uma interface substancialmente planar e contínua na superfície de suporte. O suporte pode ser feito de qualquer material que seja umectável pela fase líquida, que é primeiro colocada em contato com o suporte, inerte aos reagentes da reação de polimerização e estável sob as condições de reação e uma a que o polímero assim formado aderirá. Nas formas de realização preferidas, a primeira fase líquida é uma fase polar, muitíssimo preferivelmente uma fase aquosa, e o suporte microporoso é um que seja umectável por um líquido polar.

[24] Exemplos de materiais de que o suporte pode ser feito são polietersulfonas, polissulfonas, náilons (e poliamidas em geral) e poliésteres. Embora o próprio suporte possa servir como uma função de filtragem pela exclusão de tamanho, suas características de filtragem, se alguma, será substancialmente mais grosseira, devido a sua natureza microporosa, do que aquelas da própria membrana e especificamente os nanotubos da membrana. Dentro desta limitação, a porosidade do suporte pode variar largamente. Na maioria dos casos, será conveniente utilizar um suporte com um recorte de peso molecular (MWCO) de cerca de 1 KDa a cerca de 10 MDa e, preferivelmente, de cerca de 5 kDa a cerca de 300 kDa. Um exemplo de um suporte microporoso presentemente contemplado é uma polissulfona com MWCO de 10 kDa a 1 MDa e, preferivelmente, uma polissulfona com MWCO de 300 kDa. Em termos de tamanho de poro, o suporte microporoso pode ter poros variando de 3 nm a 200 nm de diâmetro.

[25] As dimensões do suporte microporoso geralmente serão selecionadas para satisfazer as necessidades da aplicação particular. Estas necessidades incluem a área lateral através da qual os fluidos passarão quando a membrana for usada em purificação, filtragem ou outro tratamento dos fluidos, bem como o diferencial de pressão que será imposto através do suporte combinado e membrana durante o uso. Suportes preferidos são

aqueles que são capazes de suportar diferenciais de pressão de cerca de 1 atmosfera a cerca de 85 atmosferas, sem ruptura. Em muitas aplicações, a combinação de suporte/membrana, que pode ser referida como “membrana compósita”, é na forma de um disco plano. Para estas aplicações, discos de um tamanho relativamente pequeno são com frequência mais apropriados e uma faixa de diâmetro preferida para estas aplicações é de cerca de 10 mm a cerca de 100 mm. Diâmetros variando de 13 mm a 47 mm, especificamente discos de 13 mm, 25 mm e 47 mm são de particular interesse. Para discos de diâmetros entre 10 mm e 100 mm, a espessura do disco preferivelmente varia de cerca de 0,15 mm a cerca de 0,25 mm. A membrana compósita pode também ser preparada na forma de lâminas retangulares tendo larguras variando de 1 polegada (2,5 cm) a 40 polegadas (102 cm). Larguras de 9,75 polegadas (24,8 cm), 10 polegadas (25,4 cm), 20 polegadas (51 cm) e 40 polegadas (102 cm) são de particular interesse. Os comprimentos das lâminas muito frequentemente variarão de cerca de quatro polegadas (dez cm) a cerca de 400 pés (122 m). Para uma lâmina destas dimensões laterais, a espessura da lâmina preferivelmente varia de cerca de 0,15 mm a cerca de 0,25 mm. Em geral, a espessura do suporte é de menor importância do que a espessura da membrana, uma vez que o suporte necessita somente ser bastante espesso para prover suporte estrutural para a membrana.

[26] Na primeira etapa do procedimento de formação de membrana, o suporte microporoso é umedecido com a primeira fase líquida. O termo “úmido” como aqui usado, incluindo seus derivativos “umedecendo”, “umectável” e “umedecido”, indica o enchimento dos poros dos suportes com a fase líquida, de modo que a interface líquido-líquido que será formada quando a segunda fase líquida é adicionada é substancialmente inteiramente, se não inteiramente, na superfície externa (plana) do suporte, isto é, se a interface estender-se para dentro dos interiores, ela o faz assim somente em um grau desprezível. Tal umectação pode ser conseguida saturando-se o

suporte microporoso com a primeira fase líquida, incluindo imersão do suporte no líquido por bastante tempo para permitir o escape de todas as bolhas de gás. Em alguns casos, os tempos de saturação podem variar de 1 minuto a 60 minutos, preferivelmente de 1 minuto a 30 minutos e, muitíssimo preferivelmente, de 1 minuto a 10 minutos. Em outros casos, os tempos de saturação podem variar de 1 hora a dez horas, preferivelmente de 2 horas a cinco horas.

[27] Uma vez umedecido, o suporte microporoso é contactado com a segunda fase líquida, de modo que a segunda fase líquida forma uma camada sobre pelo menos uma superfície externa do suporte com a interface líquido-líquido na superfície externa. Para um suporte na forma de um disco ou lâmina, a segunda fase líquida pode ser aplicada sobre ambos os lados (topo e fundo) do suporte. Geralmente será preferível, entretanto, aplicar o líquido em somente um lado bloqueando-se ou selando-se o outro lado com uma barreira contínua, impermeável a líquido, porém removível. A segunda fase líquida pode ser aplicada imergindo-se o suporte umedecido em um vaso contendo o líquido, ou pulverizando-se ou revestindo-se por escovação o líquido sobre o suporte umedecido, ou qualquer outro meio convencional de aplicar um líquido sobre um sólido umedecido. O contato entre as duas fases líquidas é realizado sob condições fazendo que a espécie polimerizável de cada fase reaja para formar um polímero na interface. Estas condições variarão com a espécie polimerizável e o tipo de polímero e serão prontamente evidentes para aqueles hábeis na técnica dos próprios polímeros. Em muitos casos, as condições são satisfeitas por simples contato das fases, enquanto em outras um catalisador ou promotor pode ser incluído para promover a reação de polimerização.

[28] O controle da espessura do polímero resultante pode ser conseguido por seleção das condições de reação, incluindo as concentrações da espécie polimerizável em cada fase, a temperatura e a duração do contato

entre as duas fases. As concentrações são consignados acima e temperaturas apropriadas ou ótimas serão prontamente evidentes para aqueles hábeis na técnica das reações de polimerização usadas. Muitas das reações de polimerização contempladas por esta invenção ocorrerão prontamente em temperatura ambiente, isto é, de cerca de 20°C a cerca de 25°C. O tempo de contato é controlado pela terminação do contato de fase no intervalo desejado. A terminação é prontamente conseguida removendo-se o suporte do vaso contendo a segunda fase líquida e permitindo-se que o líquido em excesso drene para longe, enxaguando-se o suporte com o solvente usado na segunda fase líquida, ou ambas. Os tempos de contato variarão, dependendo da espessura polimérica objetivada. Na maioria dos casos, melhores resultados serão obtidos com uma espessura dentro da faixa de cerca de 50 nm a cerca de 1.000 nm. Os tempos de contato podem variar de 5 segundos a 600 segundos em alguns casos, 200 segundos a 600 segundos em outros, 30 segundos a 300 segundos em ainda outros, 15 segundos em ainda outros e 5 segundos a 15 segundos em ainda outros. Para a maioria das aplicações uma película polimérica de apropriada espessura é obtida com tempos de contato dentro da faixa de cerca de 3 segundos a cerca de 3 minutos e, preferivelmente, de cerca de 10 segundos a cerca de 1 minuto. Como um exemplo, quando a primeira fase líquida for uma fase de reagente polar de 2% (peso/volume), m-fenilenodiamina em água e a segunda fase líquida for uma fase reagente não-polar de 0,1% (peso/volume) de cloreto de trimesoíla (com nanotubos suspensos na mesma), um tempo de contato de 10 segundos a 60 segundos em temperatura ambiente resultará em uma camada de poliamida com uma espessura de 150 nm a 300 nm. Monômeros que têm um número relativamente grande de grupos funcionais por molécula, tais como cloreto de trimesoíla (com três grupos de cloreto de acila) vs. cloreto de isoftaloíla (com dois grupos cloreto de acila, requererão tempos de contato relativamente curtos. Similarmente, aumentando-se a concentração de monômero,

aumentando-se a temperatura, ou ambas, diminuirá o tempo de contato requerido para produzir uma camada da espessura desejada.

[29] Uma vez todas as reações de polimerização tenham-se processado ao grau desejado, a membrana e suporte subjacente são recuperados dos líquidos restantes e limpados ou enxaguados como necessário. A recuperação da membrana e suporte completados pode ser conseguida por simples evaporação dos líquidos, usando-se uma temperatura elevada, se necessário.

[30] Como citado acima, a membrana polimérica que forma a barreira contínua em torno dos nano tubos é formada de uma tal maneira que sua espessura é menor do que o comprimento médio dos nanotubos. Preferivelmente, a membrana tem uma espessura mínima de undécimo e, mais preferivelmente, um quinto, do comprimento do nanotubo médio. Ainda mais preferivelmente, a relação do comprimento de nanotubo médio para a espessura de membrana é de cerca de 1,3 a cerca de 5 e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 2 a cerca de 4. Alternativamente, a espessura da membrana é preferivelmente de 20% a 90%, mais preferivelmente de 20% a 70% e, ainda mais preferivelmente, 20% a 50% do comprimento de nanotubos médio e em alguns casos preferivelmente 30% a 80%, mais preferivelmente 20% a 70% e, muitíssimo preferivelmente, 50% a 60% do comprimento de nanotubo médio. Uma vez que os nanotubos, na fase líquida em que eles são inicialmente dispersos, são aleatoriamente orientados e uma vez que não são impostas condições nos nanotubos durante o contato de fase e estágios de polimerização dos procedimentos para controlar sua orientação, a membrana final contém nanotubos embutidos em um arranjo aleatório ou irregular em termos da distância entre os nanotubos vizinhos e os ângulos de orientação de nanotubos individuais relativos às superfícies da membrana. Tipicamente, uma maior parte, preferivelmente mais do que 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% ou 90% dos nanotubos, cujas ambas extremidades

superior e inferior projetam-se da membrana, é em um arranjo não-vertical, formando um ângulo de 15° a menos do que 90° ou, notavelmente, 45°, 50°, 55°, 60° ou 65°, com a superfície da membrana.

[31] Como citado acima, certas formas de realização da invenção envolvem duas aplicações líquidas distintas, em vez de uma, sobre o suporte microporoso umedecido. Assim, como uma alternativa para formar a membrana polimérica contínua (isto é, essencialmente não porosa em vez dos canais formados pelos nanotubos embutidos) diretamente sobre o suporte microporoso, para servir como a barreira, uma camada porosa pode primeiro ser formada sobre o suporte como uma camada intermediária entre o suporte e a membrana contínua ou barreira. A camada intermediária pode servir a qualquer uma de uma variedade de funções. Uma função é atuar como um filtro preliminar (ou intermediário) para remover matéria particulada do fluido a ser tratado pela membrana, que não tenha sido removida pelo suporte microporoso subjacente. Outra função é servir como uma âncora para os nanotubos para assegurar que os nanotubos da camada contínua (externa), que é para ser formada sobre a camada intermediária, tenha extremidades abertas faceando o lado de entrada da membrana final. Em qualquer caso, a porosidade da camada intermediária serve para assegurar que a função de seletividade crítica da membrana permaneça na camada contínua.

[32] A camada intermediária pode ser formada pelo mesmo tipo de polimerização interfacial como a camada contínua, exceto utilizando-se espécies polimerizáveis ou condições de polimerização que resultem em uma camada porosa, em vez de não-porosa. A camada intermediária pode assim ser formada de espécies polimerizáveis em duas soluções líquidas que formam fases separadas, com a segunda fase aplicada sobre o suporte que foi anteriormente umedecido com a primeira fase. Quando os nanotubos são inicialmente confinados na fase líquida que é aplicada sobre o suporte umedecido, a camada polimérica que é formada conterá um número

significativo de nanotubos, cujas extremidades inferiores residem dentro da própria camada, enquanto os comprimentos restantes destes nanotubos e sua extremidades superior estendem-se bem acima da camada. Quando nanotubos de carbono são usados, os nanotubos tipicamente estender-se-ão acima da camada polimérica por diversas centenas de nanômetros. A porosidade desta camada assegura que a maior parte ou todas as extremidades inferiores permaneçam abertas mesmo quando estas extremidades são embutidas na camada. Quando a camada contínua é então formada sobre a camada intermediária, os nanotubos reterão suas extremidades de entrada abertas e estender-se-ão através da camada contínua.

[33] Um meio de produzir camadas intermediárias (porosas) e externas (contínuas) que sejam compatíveis entre si e ainda com diferentes porosidades é pelo uso do mesmo tipo de espécies polimerizáveis em cada camada, porém diferindo no número de grupos funcionais por espécie. Assim, quando ambas as camadas são formadas de poliamidas, um cloreto ácido tal como cloreto de isoftaloíla, tendo somente dois grupos funcionais por molécula, pode ser usado para a camada intermediária, enquanto um cloreto ácido, tal como cloreto de trimesoíla tendo três grupos funcionais por molécula, pode ser usado para a camada contínua. Alternativamente, misturas de espécies polimerizáveis de composições variáveis podem ser usadas para maior controle das diferentes porosidades. Por exemplo, misturas de cloretos mono-, di- e triácidos podem ser usadas como a espécie de fase não-polar para ambas polimerizações, com a mistura usada para a camada intermediária (porosa) tendo uma proporção mais elevada de espécies mono e diácidas e a mistura usada para a camada externa (contínua) tendo uma mais elevada proporção das espécies triácidas.

[34] Das três fases líquidas usadas para formar as duas camadas, a segunda e terceira fases são pelo menos parcialmente imiscíveis e, preferivelmente, inteiramente imiscíveis, com a primeira, segunda e terceira

fases, tanto contendo espécies polimerizáveis dissolvidas, que reagem com espécies polimerizáveis dissolvidas na primeira fase. A espécie polimerizável da segunda fase será uma que forma um polímero poroso que na terceira fase será uma que forma um polímero contínuo, e os nanotubos podem ser dispersos tanto na segunda como terceira fases ou na segunda fase somente. As camadas podem ser formadas em sucessão primeiro umedecendo a camada de suporte com a primeira fase líquida, em seguida aplicando-se a segunda fase líquida e, finalmente, aplicando-se a terceira, com ou sem uma aplicação nova da primeira fase líquida entre a segunda e terceira. Se a terceira fase for aplicada diretamente após a segunda fase, a terceira fase será aplicada enquanto suporte está ainda úmido com tanto a primeira e segunda fases. Em métodos preferidos de formar as duas camadas poliméricas, os nanotubos estão inicialmente presentes somente na segunda fase líquida e, uma vez a camada porosa intermediária tenha sido formada, a camada contínua externa é aplicada como uma camada de cobertura, isto é, a barreira, sobre a camada porosa e ainda uma que é suficientemente fina que os nanotubos estendendo-se para cima a partir da camada intermediária passem por todo o caminho através dela.

[35] Membranas e membranas compósitas da presente invenção podem ser usadas para o tratamento de tanto líquidos como gases, para fins de separação ou purificação. As membranas são de particular valor quando usadas para osmose inversa, notavelmente para a dessalinização de água.

[36] A Fig. 1 ilustra uma membrana compósita 11, dentro do escopo da invenção, formada por uma única etapa de polimerização interfacial. O compósito inclui uma membrana polimérica 12 com nanotubos embutidos 13, formados diretamente sobre uma camada de suporte microporoso 14, que, por sua vez, é suportado por uma camada de pano não-tecido 15. A camada de pano 15 provê suporte estrutural à camada microporosa.

[37] As Figs. 2a, 2b e 2c ilustra a manufatura de uma segunda membrana compósita dentro do escopo da invenção, esta membrana tendo uma camada polimérica intermediária e uma camada polimérica externa. A Fig. 2a representa uma camada de suporte microporosa 21 e uma camada subjacente de pano não-tecido 22, juntas servindo como o substrato para as camadas poliméricas a serem formadas sobre elas. A Fig. 2b representa as camadas microporosas de pano não-tecido 21, 22 com uma camada intermediária 23 aplicada sobre a camada microporosa 21. A camada intermediária 23 foi formada primeiro umectando-se as camadas de pano microporoso e não-tecidos 21, 22 com uma solução de um primeiro monômero em um solvente não-polar, pra saturar os poros da camada microporosa 21 e então imergir o substrato umedecido em uma solução de um segundo monômero em um solvente polar, que também contém uma dispersão de nanotubos de extremidades abertas. Os dois monômeros reagem entre si na interface em uma reação de polimerização, para formar a camada intermediária 23, cuja espessura é exagerada neste desenhos para facilidade de visualização. Um ou ambos dos monômeros tem grupos funcionais que são suficientemente limitados em número que a polimerização resulta em um polímero poroso. Assim formado, a camada intermediária 23 contém os nanotubos 24 embutidos no polímero poroso sólido em uma orientação aleatória, com alguns dos nanotubos 24 terminando em suas extremidades inferiores dentro da camada polimérica 21, enquanto essencialmente todos os nanotubos estendem-se bem acima da camada polimérica. A porosidade do polímero mantém as extremidades inferiores embutidas abertas. Embora não mostrado, uma camada de bloqueio é presa na superfície inferior da camada de pano não-tecida 22 (no lado oposto àquele ocupado pela camada microporosa 21), para restringir a reação interfacial na superfície exposta da camada microporosa 21.

[38] A Figura 2c representa a membrana compósita após a camada

externa 25 ter sido aplicada. A camada externa 25 foi formada imergindo-se as camadas ainda úmidas da Fig. 2b em uma terceira solução, que contém um terceiro monômero dissolvido em um solvente polar e não contém uma dispersão de nanotubos. Devido à porosidade da camada intermediária 23, a primeira solução monomérica é acessível ao contato pela terceira solução monomérica para uma reação de polimerização na interface. O terceiro monômero é similar ao segundo monômero, exceto quanto a um número maior de grupos funcionais por molécula, provocando a reação na interface, para produzir um polímero que seja significativamente menos poroso do que aquele da camada intermediária 23 e de fato substancialmente contínua. O polímero resultante forma a camada externa 25, que é ainda suficientemente fina para permitir que as extremidades externas dos nanotubos 24 projetem-se.

[39] Nenhuma das figuras aqui são desenhadas em escala e elas são somente destinadas a serem representativas dos procedimentos para formar as membranas, em vez de uma representação real das próprias membranas.

[40] Os seguintes exemplos são oferecidos para fins de ilustração e não são destinados a limitar o escopo da invenção.

EXEMPLO 1: SÍNTESE DA MEMBRANA COMPÓSITA

[41] Este exemplo ilustra a formação de uma membrana compósita consistindo de uma camada de poliamida sobre um suporte microporoso de polietersulfona, com nanotubos de carbono de parede única embutidos na camada de poliamida, que é formada por polimerização interfacial diretamente sobre o suporte, de acordo com a invenção.

[42] Os nanotubos de carbono de parede única medindo 1. .000 nm de comprimento e 0,8 nm de diâmetro externo e funcionalizados com octadecilamina para aumentar sua solubilidade em solventes orgânicos, foram tratados por oxidação térmica de baixa temperatura controlada para abrir ambas as extremidades. Uma suspensão não-polar dos nanotubos foi

preparada suspendendo-se os nanotubos em 50 ml de hexano, em uma concentração de 0,01 % em peso. Cloreto de trimesoíla foi dissolvido na suspensão não-polar em uma concentração de 0,1 % em peso. Separadamente, uma solução polar de m-fenildiamina foi preparada dissolvendo-se a diamina em água a uma concentração de 2,0 % em peso. Um disco microporoso de polietersulfona medindo 47 mm de diâmetro e 0,25 mm de espessura foi imerso na suspensão polar por cinco minutos, removido da solução, em seguida secado sobre a superfície pelo uso de um rolo de borracha ou canhão de ar. A amostra foi subsequentemente imersa na suspensão não-polar por sessenta segundos. A polimerização interfacial resultante produziu uma membrana de poliamida/nanotubo medindo 50 a 200 nm de espessura e 47 mm de diâmetro, suportada em um substrato microporoso com nanotubos estendendo-se através da membrana, para servir como poros para transporte de gás ou fluido.

[43] O procedimento do parágrafo precedente pode ser repetido usando-se nanotubos de carbono de parede única de 5 nm de diâmetro interno, em vez de 0,8 nm de diâmetro externo, para produzir uma membrana útil para nanofiltração. O procedimento pode também ser repetido usando-se nanotubos de carbono de parede única de 50 nm de diâmetro interno, para produzir uma membrana útil para ultrafiltração.

EXEMPLO 2: SÍNTESE DE MEMBRANA COMPÓSITA

[44] Este exemplo ilustra a formação de uma membrana compósita consistindo de duas camadas de poliamida, uma camada intermediária e uma camada externa, sobre um suporte microporoso de polietersulfona, com nanotubos de carbono de parede única embutidos nas camadas de poliamida, de acordo com a invenção.

[45] Um procedimento similar àquele do Exemplo 1 foi seguido, exceto que nanotubos de carbono de parede única funcionalizados por octadecilamina 12-14 Å (1,2-1,4 nm) de diâmetro foram usados e o suporte de

polietersulfona foi imerso duas vezes, primeiro em uma solução de cloreto de isoftaloíla e em seguida em uma solução de cloreto de trimesoíla, com os nanotubos dispersos na solução de cloreto de isoftaloíla. A solução de cloreto de isoftaloíla continha 0,1% (em peso) de cloreto de isoftaloíla e 0,01% (em peso) dos nanotubos em hexano e a imersão nesta solução foi mantida por dez segundos. A solução de cloreto de trimesoíla continha 0,1% (em peso) de cloreto de trimesoíla e imersão nesta solução ocorreu dentro de um a cinco segundos da remoção do suporte do solução de cloreto de isoftaloíla. A imersão na solução de cloreto de trimesoíla foi mantida por dez segundos. Na sua remoção da solução de cloreto de trimesoíla, a amostra foi permitida secar em ar por noventa minutos.

[46] Quatorze membranas foram preparadas desta maneira e foram testadas quanto à dessalinização de água salobra (2.000 ppm NaCl) com uma pressão transmembrana de 200 psi (14 kg/cm²). Para comparação, dez membranas de controle, preparadas de uma maneira idêntica com os mesmos componentes, exceto sem nanotubos, foram testadas e quatro medições foram feitas em uma membrana de osmose inversa de água salgada comercialmente disponível de GE Osmonics® Inc. (minnetonka, minnesota, US), que não contém nanotubos. O procedimento foi também repetido porém com uma mistura de 75% de hexano e 25% de clorofórmio em peso, no solvente não-polar na solução de cloreto de isoftaloíla. As médias e desvio padrão para tanto rejeição de sal como permeabilidade são listados na tabela abaixo:

RESULTADOS DE TESTE COMPARATIVOS PARA DESSALINIZAÇÃO

	Rejeição de Sal (%)		Permeabilidade (m ³ /m ² -s-Pa)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Com Nanotubos ¹	97,69	1,09	5,12 x 10 ⁻¹²	
Com Nanotubos ²	99,30	0,2	9,9 x 10 ⁻¹²	1,5 x 10 ⁻¹²
Sem Nanotubos ¹	96,19	1,81	2,97 x 10 ⁻¹²	8,95 x 10 ⁻¹³
Osmonics®	94,91	1,42	2,29 x 10 ⁻¹²	5,74 x 10 ⁻¹³

¹ Com 100% hexano como o primeiro solvente não-polar

² Com uma mistura de 75% de hexano e 25% de clorofórmio (em volume) como o primeiro solvente não-polar

[47] Estes resultados indicam um claro aumento da permeabilidade para as membranas com nanotubos (dentro do escopo da invenção) em relação às aquelas sem nanotubos e as membranas comercialmente disponíveis (também sem nanotubos).

**EXEMPLO 3 (PROFÉTICO): DESSALINIZAÇÃO,
NANOFILTRAGEM E ULTRAFILTRAGEM**

[48] A membrana de dessalinização do Exemplo 1, com nanotubos de diâmetro externo de 0,8 nm, pode ser usada forçando-se um litro de água salgada, tendo uma concentração de 1 mol/L NaCl contra a membrana, em uma pressão diferencial suficiente para fazer com que a água da água salgada passe através dos nanotubos para dentro de um coletor. A água coletada terá uma concentração de NaCl menor do que 0,1 mol/L, indicando uma rejeição de sal maior do que 90%.

[49] A membrana de nanofiltragem do Exemplo 1 com nanotubos com 5 nm de diâmetro interno pode ser usada forçando-se dez mililitros de água contendo nanopartículas coloidais de 5 nm em uma concentração de 5×10^{13} partículas/ML contra a membrana em uma pressão diferencial suficiente para fazer com que água da suspensão coloidal passe através dos nanotubos para dentro de um coletor. A água coletada terá uma concentração de partícula que é abaixo do limite de detecção da técnica de análise, indicando que a membrana compósita bloqueia a passagem de todas as partículas de 5 nm através dos nanotubos.

[50] A membrana de ultrafiltração do Exemplo 1 com nanotubos com 50 nm de diâmetro interno pode ser usada forçando-se dez mililitros de água contendo nanopartículas coloidais de 50 nm em uma concentração de 5×10^{13} partículas/ml contra a membrana em uma pressão diferencial suficiente para fazer com que a água da suspensão coloidal passe através dos nanotubos para dentro de um coletor. A água coletada terá uma concentração de partícula que é abaixo do limite de detecção da técnica de análise, indicando

que a membrana compósita bloqueia a passagem de todas as partículas de 5 nm através dos nanotubos.

[51] Nas reivindicações anexas aqui, o termo “um” ou “uma” é destinado a significar “um ou mais”. O termo “compósito” e suas variações, tais como “compreende” e “compreendendo”, quando precedendo a recitação de uma etapa ou um elemento, são destinados a significar que a adição de outras etapas ou elementos é opcional e não excluída. Todas as patentes, pedidos de patente e outros materiais de referência publicados citados neste relatório são por este meio incorporados aqui por referência em sua totalidade. Qualquer discrepância entre quaisquer materiais de referência citados aqui ou qualquer técnica anterior em geral e um ensinamento explícito deste relatório é destinada a ser resolvida em favor do ensinamento deste relatório. Isto inclui qualquer discrepância entre uma definição entendida na técnica de uma palavra ou frase e uma definição explicitamente provida neste relatório da mesma palavra ou frase.

REIVINDICAÇÕES

1. Membrana com nanotubos de carbono embutidos, caracterizada pelo fato de compreender uma pluralidade de nanotubos de carbono abertos em ambas as extremidades e embutidos em uma matriz polimérica sólida contínua que é selada em torno dos nanotubos, dita matriz polimérica tendo uma espessura que é menor do que uma média dos comprimentos de ditos nanotubos de carbono, ditos nanotubos de carbono tendo orientações substancialmente aleatórias relativas a dita matriz e ainda orientadas de modo que pelo menos uma parte de dita pluralidade de nanotubos de carbono cada uma tenha ambas respectivas extremidades abertas projetando-se de lados opostos de dita matriz, para prover comunicação de fluido através de cada uma de dita parte de dita pluralidade de ditos nanotubos de carbono através de dita membrana.

2. Membrana de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente uma camada de material microporoso suportando dita matriz polimérica.

3. Membrana de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a relação de dita média dos comprimentos de ditos nanotubos para dita espessura de dita matriz polimérica ser de 1,3 a 5.

4. Membrana de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dita matriz polimérica ser uma poliamida.

5. Processo para a preparação de uma membrana de permeabilidade seletiva, como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) umedecer com uma primeira fase líquida um suporte microporoso que seja umectável por dita primeira fase líquida, dita primeira fase líquida tendo dissolvido na mesma uma primeira espécie polimerizável;

(b) com dito suporte microporoso assim umedecido, contactar dito suporte microporoso com uma segunda fase líquida, que é pelo menos

parcialmente imiscível com dita primeira fase líquida e em que é dissolvida uma segunda espécie polimerizável, uma ou ambas de ditas primeira e segunda fases líquidas tendo nanotubos de carbono aleatoriamente dispersos nas mesmas, ditos nanotubos de carbono sendo abertos em ambas as extremidades e tendo um comprimento médio, ditas primeira e segunda espécies polimerizáveis sendo mutuamente reativas por polimerização interfacial, para formar um polímero sólido que é insolúvel em ditas primeira e segunda fases líquidas e que adere a dito suporte microporoso;

(c) com ditas primeira e segunda fases líquidas em contato, fazer com que ditas primeira e segunda espécies polimerizáveis formem uma camada de dito polímero sobre uma superfície externa de dito suporte microporoso;

(d) selar dita camada do dito polímero para formar uma barreira contínua em torno de ditos nanotubos de carbono, dita barreira tendo uma espessura que é menor do que dito comprimento médio de ditos nanotubos de carbono; e

(e) recuperar de ditas primeira e segunda fases líquidas dito suporte microporoso com dita camada aderindo a dita superfície externa.

6. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de as etapas (c) e (d) serem realizadas simultaneamente e dita camada ser dita barreira.

7. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de as etapas (c) e (d) serem realizadas em sequência, dita camada da etapa (c) ser definida como uma camada intermediária e ser uma camada porosa, e dita etapa (d) compreender formar uma camada externa sobre dita camada intermediária, contactando-se dita camada intermediária com uma terceira fase líquida que é pelo menos parcialmente imiscível com dita primeira fase líquida e em que é dissolvida uma terceira espécie polimerizável, que é reativa com uma ou ambas de ditas primeira e segunda

espécies polimerizáveis, para formar um polímero sólido que é insolúvel em ditas primeira, segunda e terceira fases líquidas, dita camada externa formando dita barreira e dita camada externa tendo uma espessura que é menor do que dito comprimento médio de ditos nanotubos.

8. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dito suporte microporoso ser umectável por um líquido polar, e dita primeira fase líquida ser um líquido polar, e dita segunda fase líquida ser uma mistura de hexano e clorofórmio em uma relação em peso de hexano:clorofórmio de 1:1 a 10:1.

9. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dita camada assim formada ter uma superfície plana em um lado de dita camada oposta a dito suporte microporoso, e ditos nanotubos serem dispersos em dita segunda fase líquida em uma concentração de modo que dita camada assim formada contenha de $2,5 \times 10^8$ a 1×10^{12} nanotubos por centímetro quadrado de dita superfície plana.

10. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de uma de ditas primeira e segunda fases líquidas compreender uma solução não-polar em um solvente não-polar, e a espécie polimerizável dissolvida em dita solução não-polar constituir de 0,05 g/100 ml a 3 g/100 mL de dita solução não-polar, e o outro de ditos primeiro e segundo meios líquidos compreender uma solução polar em um solvente polar e a espécie polimerizável dissolvida em dita solução polar constituir de 0,2 g/100 ml a 5 g/100 ml de dita solução polar.

11. Processo acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dito suporte microporoso ser umectável por um líquido polar, e dita primeira fase líquida ser uma solução de dita primeira espécie polimerizável em um solvente polar selecionado do grupo consistindo de água, um álcool e um glicol, e dita segunda fase líquida ser uma solução de dita segunda espécie polimerizável em um solvente não-polar, selecionado do grupo consistindo de

benzeno, um halobenzeno um alquilbenzeno, um alcano C₅-C₁₂, um alcano C₅-C₁₂ halo substituído, e um alcano C₅-C₁₂ alquil substituído.

12. Processo acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de dita primeira espécie polimerizável ser uma poliamina aromática e dita segunda e terceira espécies polimerizáveis serem haletos de ácido policarboxílico aromáticos.

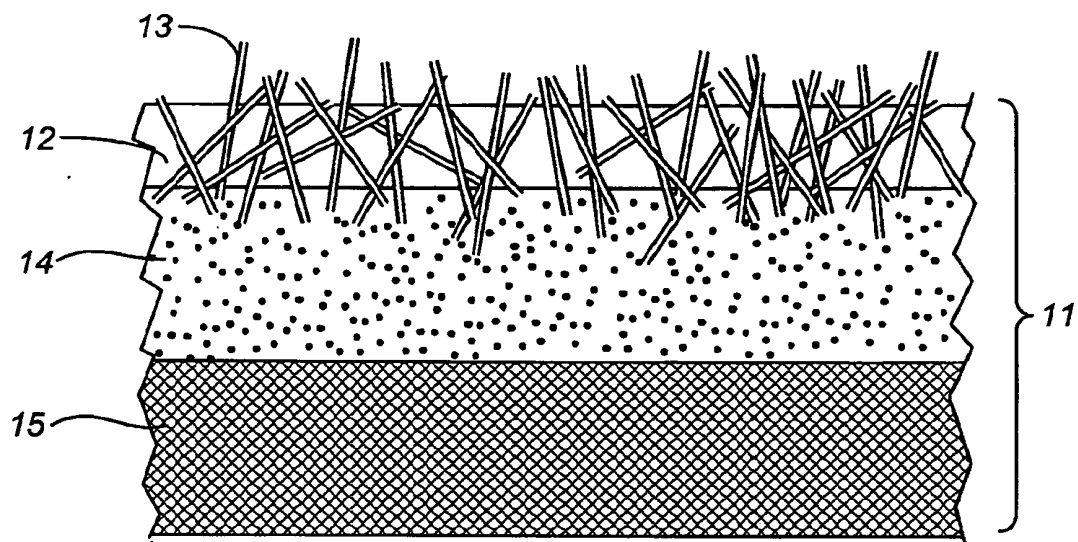
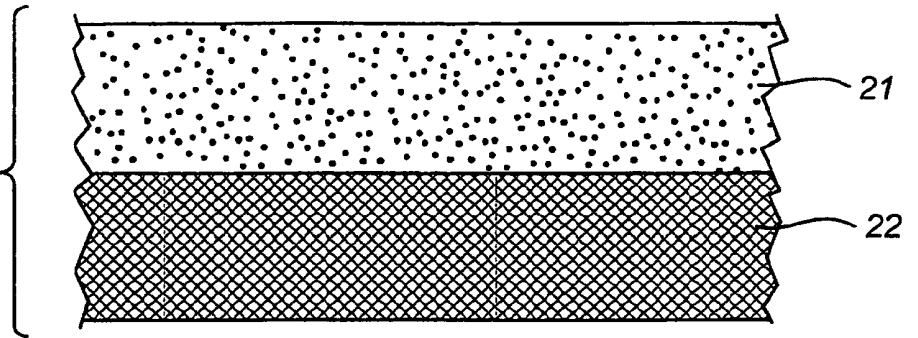
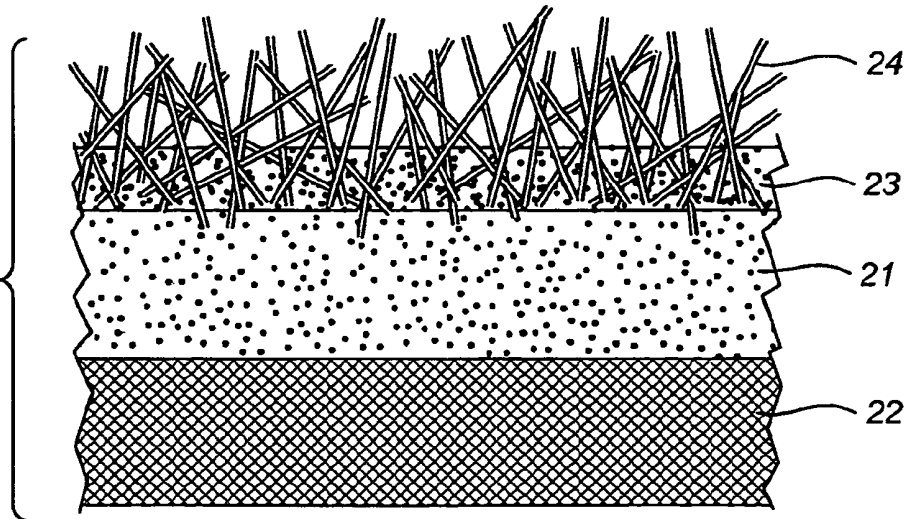
**FIG. 1**

FIG. 2a**FIG. 2b****FIG. 2c**